Über die Alkylierung der Isonitraminfettsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND.BAT. BIBL.

vorgelegt von

Hans Sielaff

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. November 1905.

Borna-Leipzig

Buchdruckerei Robert Noske

1905.

46

Meinen lieben Eltern

gewidmet in herzlicher Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0145

Literaturverzeichnis.

1. Rec. trav. chim. 12, 330.
2. Annalen der Chemie 99, 342.
3. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1508; 28, 1785.
4. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1680.
5. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2298.
6. Annalen der Chemie 263, 217.
7. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1435.
8. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1535.
9. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 642.
10. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1884.
11. Annalen der Chemie 300, 62.
12. Annalen der Chemie 288, 273.
13. Annalen der Chemie 296, 100.
    Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 2356.
14. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 177.
15. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1791.
16. Annalen der Chemie 300, 116.
17. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2729.
18. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1794.

Einleitung.

Durch Behandeln gewisser Amidoverbindungen mit reinem Salpetersäurehydrat gelang Franchimont[1]) die Darstellung einer neuen Klasse von Verbindungen, in denen eine Nitrogruppe an Stickstoff gebunden war, die Nitramine. Aus den Monoalkylurethanen, wie

$$CH_3NHCOOCH_3$$

oder den Dialkyloxamiden, z. B.

$$\begin{array}{l} CO - NH - CH_3 \\ | \\ CO - NH - CH_3, \end{array}$$

entstanden zuerst Körper vom Typus

$$CH_3N(NO_2)COOC_2H_5$$

oder

$$\begin{array}{l} CO - N(NO_2)CH_3 \\ | \\ CO - N(NO_2), \end{array}$$

aus welchen durch Ammoniak leicht die Ammoniumsalze der Nitramin-Kohlenwasserstoffe gewonnen werden konnten, z. B.

$$CO(NNO_2C_2H_5)OC_2H_5 + 2NH_3 = NH_4(NNO_2)C_2H_5 + NH_2COOC_2H_5.$$

Das auf diese Weise erhaltene Aethylnitramin $C_2H_5NHNO_2$ erwies sich als isomer mit einem schon früher bekannten Körper. Frankland[2]) hatte nämlich gefunden, daß bei Einwirkung von NO auf Zinkäthyl eine kristallinische Verbindung sich bildete, die bei der Zersetzung mit Wasser in

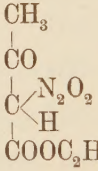
ein Zinksalz einer stickstoffhaltigen Säure — von ihm Dinitroaethylsäure $C_2H_5N_2O_2H$ genannt — überging.

$$\text{I. } 2(C_2H_5)_2Zn + 4NO = (C_2H_5N_2O_2)_2Zn(C_2H_5)_2Zn$$

$$\text{II. } (C_2H_5N_2O_2)_2ZnZn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = 2C_2H_5N_2O_2ZnOH + 2C_2H_6$$

basisches Zinksalz der Dinitroaethylsäure.

Wilhelm Traube[3]) zeigte nun später, daß man mit Hilfe des Stickoxyds in sehr zahlreiche Verbindungen Stickstoff einführen und Körper darstellen könne, die ebenfalls die Zusammensetzung RN_2O_2H haben. So entstand aus dem Acetessigester resp. dessen Natriumsalz durch Anlagerung von zwei Molekülen NO eine Substanz folgender Zusammensetzung:



deren Homologe sich auf gleiche Weise aus den substituierten Acetessigestern gewinnen ließen. Bei der Verseifung mit Alkalien ging die zuerst erwähnte Verbindung unter Abspaltung von Essigsäure und Alkohol in ein Derivat der Essigsäure über.

$$CH_3COCNa(N_2O_2Na)COOC_2H_5 + NaOH + H_2O = CH_3COONa + C_2H_6O + NaN_2O_2CH_2COONa.$$

Diese substituierte Essigsäure war — wie sich herausstellte — ebenfalls isomer mit der allerdings erst später durch Nitrierung dargestellten Nitraminessigsäure, ebenso wie sich die Franklandsche[4]) Dinitroaethylsäure als isomer mit dem Aethylnitramin gezeigt hatte. Aus diesem Grunde bezeichnet

Wilhelm Traube[5]) die mit Hilfe des Stickoxyds erhaltenen Verbindungen als Isonitramine.

Er führte weiterhin den Nachweis, daß diese bei der Stickoxydreaktion entstehenden Körper auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Hydroxylamine sich bilden können. Durch Mineralsäure nämlich zerfallen die Isonitramine hauptsächlich in zwei Körper: Amidoxylsäuren und salpetrige Säure. Die Isonitraminessigsäure liefert so Amidoxylessigsäure = βHydroxylaminessigsäure und salpetrige Säure gemäß der Gleichung:

$$CH_2\begin{matrix}COOH\\N_2O_2H\end{matrix} + H_2O = CH\begin{matrix}COOH\\NHOH\end{matrix} + HNO_2.$$

Durch Umkehrung dieser Reaktion gelang es dann, ganz glatt wieder von den Amidoxylsäuren zu den Isonitraminsäuren zurückzukommen:

$$CH\begin{matrix}COOH\\NHOH\end{matrix} + HNO_2 = CH_2\begin{matrix}COOH\\N_2O_2H\end{matrix} + H_2O.$$

Hiermit war die Zugehörigkeit der Isonitramine zu den Nitrosohydroxylaminen wie dem Nitrosobenzylhydroxylamin von Behrend[6]) und dem Nitrosophenylhydroxylamin von Wohl[7]) und Bamberger[8]) nachgewiesen.

Verbindungen vom Typus dieser Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine sind noch von Baeyer und Angeli auf andere Weise zugänglich gemacht worden.

Baeyer[9]) spaltete die von ihm in der Terpenreihe aufgefundenen Bisnitrosylverbindungen mit Mineralsäuren und gelangte zu den Bisnitrosylsäuren, welche dieselben Eigenschaften zeigten wie das Behrendsche Nitrosoβ-benzylhydroxylamin.

Angeli[10]) führte Nitrobenzol, indem er es auf

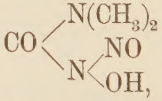
Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumalkoholat einwirken ließ, über in Nitrosophenylhydroxylamin.

In neuester Zeit hat Gomberg[11]) eine Isonitramin-i-buttersäure erhalten dadurch, daß er den Körper, welcher durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazoisobuttersäure entstand — eine Dinitrosohydrazoisobuttersäure — mit Alkalien zersetzte.

Als Stammsubstanz der Nitramine sehen Thiele und Lachmann[12]) das Nitramid NH_2NO_2 an, welches aus dem durch vorsichtige Verseifung des Nitrourethans

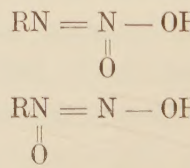
$$COOC_2H_5NH_2COOC_2H_5NHNO_2$$

gewonnenen nitrokarbaminsauren Kali ($NO_2NHCOOK$) durch Eintragen in Säuren resultierte. Die Isonitramine leitet Hantzsch[13]) von der untersalpetrigen Säure ab, weil ihm die Abspaltung derselben aus dem Dimethylnitrosooxyharnstoff



einer Verbindung, die auch zu den Isonitraminen gehört, glückte. Während Hantzsch in dem Nitramid und der untersalpetrigen Säure und dementsprechend auch in den Nitraminen und Isonitraminen zwei Stereoisomere

erblickt, betrachtet Thiele dieselben als strukturisomer:



Jedenfalls ist die Frage über die Isomerie der Nitramine

und Isonitramine noch nicht entschieden. Sie wird noch dadurch verwickelter, als beide Körperklassen tautomer reagieren. Durch Alkylierung konnten von beiden Verbindungsklassen je zwei verschiedene Ester erhalten werden (Behrend und Bamberger)[14]).

Es gibt also im ganzen vier verschiedene Ester der Form $RN_2O_2CH_3$ aus zwei isomeren Muttersubstanzen RN_2O_2H, welche von Hantzsch in einem Falle wirklich dargestellt sind.

Durch Nitrierung des Benzylurethans wurde pNitrobenzylnitramin erhalten, $NO_2C_6H_4CH_2N_2O_2H$, und aus diesem durch Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid der Stickstoffäther $NO_2C_6H_4CH_2N(CH_3)NO_2$.

Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid ergab den Sauerstoffäther $NO_2C_6H_4CH_2N_2OOCH_3$.

Durch Erwärmen des Natrium- oder Silbersalzes des Nitrobenzyl-Isonitramins — hergestellt nach den Angaben von Behrend — mit Jodmethyl entstanden zwei isomere Methyläther:

I. Nitrobenzylisonitraminmethyläther

$$NO_2C_7H_6N_2OOCH_3(NO_2C_7H_6N\begin{matrix}-NOCH_3)\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}$$

und II. Nitrobenzylnitrosohydroxylaminmethyläther

$$NO_2C_7H_6N\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$$

Zur Erweiterung der Kenntnis der Isonitraminfettsäuren habe ich über ihre Alkylierung auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Wilhelm Traube einige Versuche angestellt.

Auch ich konnte hierbei das Auftreten von zwei verschiedenen Estern feststellen.

Experimenteller Teil.

Über die Alkylierung der Isonitraminessigsäure.

Zur Darstellung der Isonitraminfettsäuren bin ich der Vorschrift von Wilhelm Traube[15]) gefolgt:

Ich sättigte die mit Natriumäthylat versetzten Lösungen der Acetessigester mit Stickoxyd, indem ich bei Anwendung des Acetessigesters selbst zwei, bei Anwendung von seinen Homologen ein Molekül Natriumäthylat hinzufügte. Ohne daß eine Abspaltung von Atomen eintritt, werden durch diese Reaktion, indem ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch die salzbildende Gruppe HN_2O_2 ersetzt wird, zwei Moleküle Stickoxyd an den Kohlenstoff geheftet.

Um die primär entstehenden Isonitraminacetessigester in die Isonitraminfettsäuren überzuführen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die mit Stickoxyd gesättigten alkoholischen Lösungen der Acetessigester wurden mit der berechneten Menge Natriumhydrat, gelöst in der gerade hinreichenden Menge Wasser, versetzt, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und unter allmählichem Zusatz von Wasser so lange gekocht, bis ein körniger Niederschlag von isonitraminfettsaurem Natrium ent-

standen war. Das als Nebenprodukt entstehende Natriumacetat bleibt in dem warmen Alkohol gelöst. Um diese Spaltung der Isonitraminacetessigester zu ermöglichen, muß man zu der mit NO gesättigten Lösung des Acetessigesters 1 mal NaOH, bei Anwendung der Homologen 2 mal NaOH hinzufügen. Das isonitraminfettsaure Natrium wird durch Waschen mit heißem Alkohol gereinigt und kann dann für die weiteren Versuche direkt verwandt werden. Aus der Mutterlauge läßt sich event. noch das bei größerem Wasserzusatz in Lösung gegangene Natriumsalz nach dem Abdestillieren des Alkohols und dem Ansäuern mit Essigsäure durch Bleiacetat als Bleisalz fällen.

Eine Methode, die dieselben Ausbeuten liefert, aber nur kürzere Zeit in Anspruch nimmt, ist folgende: Den frisch dargestellten, in Alkohol suspendierten Isonitraminacetessigester versetzt man in der Kälte mit soviel Wasser, in welchem die berechnete Menge NaOH gelöst ist, daß der Niederschlag beim Erwärmen sich fast vollkommen auflöst. Wird dann die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht, so fällt das Natriumisonitraminacetat als körniger Niederschlag zu Boden.

Bei der Esterefizierung der Isonitraminessigsäure bin ich sowohl vom Silbersalz, als auch von ihren Alkalisalzen ausgegangen.

Das Silbersalz setzt sich mit den Alkyljodiden bei Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Äther bereits in der Kälte unter Erwärmung um. Die Alkalisalze mußten in wässrig-alkoholischer Lösung mit den Jodalkylen längere Zeit gekocht werden; auch bei Anwendung von Alkylchloriden war längeres Erhitzen notwendig. Die Reaktion war in der Regel inner-

halb $2^1/_2$—3 Stunden beendet. Da, wie ich fand, Alkylisonitraminfettsäuren im Gegensatz zu den Isonitraminfettsäuren keine in Wasser schwer löslichen Salze bilden, so war dadurch ein Mittel gegeben, die Beendigung der Reaktion festzustellen. Ein allzulanges Erhitzen erwies sich als schädlich, da sich salpetrige Säure abspaltete, wodurch die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt wurde.

Auch das besonders leicht zu erhaltende Bleisalz der Isonitraminessigsäure versuchte ich als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Ester zu benutzen. Es zeigte sich jedoch als nicht geeignet hierfür. Selbst längeres Erhitzen mit Alkylchloriden ließ es vollkommen unverändert. Bei Anwendung der Alkyljodide war nach stundenlangem Kochen eine Umsetzung zu bemerken, jedoch die Ausbeute an Ester war zu gering, als daß diese Darstellungsweise hätte in Betracht kommen können.

Zur Gewinnung der neutralen Ester der Isonitraminessigsäure geht man am besten von dem Silbersalze aus. Bei der Alkylierung der Natriumsalze, die, wie erwähnt, erst durch längeres Erhitzen in wässrig-alkoholischer Lösung erfolgt. wird — zumal in den niederen Reihen — leicht das eine Alkyl — nämlich das in der Carboxylgruppe befindliche, durch Verseifung wieder abgespaltet, und man erhält Alkylisonitraminfettsäuren. Das Silbersalz der Isonitraminessigsäure und ebenso die Silbersalze der homologen Säuren brauchten für nachstehende Versuche nicht völlig rein dargestellt zu werden. Es genügte, durch Zusatz von $AgNO_3$ zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Natriumisonitraminacetats das Silbersalz zu fällen und es auf dem Filter mehrere Male mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther zu waschen.

Methylisonitraminmethylacetat.

$$H_2C\begin{matrix}COOCH_3\\N_2O_2CH_3\end{matrix}$$

Der Dimethylester der Isonitraminessigsäure bildet sich, wenn frisch gefälltes, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschenes isonitraminessigsaures Silber (ein Molekül) noch feucht mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl übergossen wird. Unter Erwärmen tritt sofort die Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und Jodsilber scheidet sich ab. Nach Verlauf einiger Stunden ist die Umsetzung vollendet. Man filtriert nun vom Jodsilber ab und verdunstet die erhaltene ätherische Lösung auf dem Wasserbade. Hierbei hinterbleibt ein Sirup, der erst nach mehreren Wochen beim Stehen an der Luft kristallinisch erstarrt.

Den Kristallen — feinen Nädelchen — haftet ein gelbes Öl an. Erst nach dem Trocknen auf Ton waren farblose kleine Kristalle zu erhalten. Die Ausbeute konnte noch verstärkt werden dadurch, daß vom Jodsilber noch zurückgehaltene, nicht unbeträchtliche Mengen Ester, mit heißem Äther ausgezogen wurden.

Wendet man statt der ätherischen eine alkoholische Suspension des isonitraminessigsauren Silbers an, so kristallisiert der Ester bedeutend schwieriger, manchmal überhaupt nicht.

Durch Eintragen eines Kristalls des kristallisierten Esters in das sirupöse Reaktionsprodukt des isonitraminessigsauren Silbers und Methyljodids läßt sich im ersteren Falle die Kristallisation beschleunigen. Der kristallisierte farblose Ester ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und den andern organischen Lösungsmitteln. Er läßt sich durch

Umkristallisieren aus absolutem Alkohol am besten reinigen und zeigt alsdann den Schmelzpunkt 35°.

Analyse.

0,1801 g gaben 0,2137 g CO_2 und 0,0850 g H_2O,
0,1082 g gaben 19 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 25° und einem Barometerstand von 789 mm;

berechnet für $C_4H_8N_2O_4$:	gefunden:
C = 32,43 %	C = 32,30 %
H = 5,41 %	H = 5,23 %
N = 18,92 %	N = 19,43 %

Das gelbe, den Kristallen anhaftende Öl wird von den Kristallen getrennt, indem der Kristallbrei auf Ton gestrichen, das vom Ton aufgenommene Öl wiederholt mit Äther ausgezogen und alsdann die Flüssigkeit verdunstet wird. Der ölige Rückstand ist ohne Zweifel als ein dem eben beschriebenen Ester isomerer anzusehen, der zu derselben Klasse gehört, wie der von Traube[16]) gefundene gelbe β-Ester des Methylendiisonitramins. Traube stellte nämlich fest, daß die durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone entstehenden Diisonitramine bei der Alkylierung zwei Arten von Estern liefern: farblose, gut kristallisierende α-Ester und gelb gefärbte β-Ester, von denen nur der Methylester des Methylendiisonitramins kristallisiert erhalten werden konnte.

Während die α-Ester selbst beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien recht beständig sind, werden die β-Ester von Alkalien und Ammoniak unter starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung total zersetzt. Das Gas ist wahrscheinlich ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul.

Genau dieselben Eigenschaften zeigt der von mir dargestellte isomere Ester der Isonitraminessigsäure. Ammoniak und Alkalien bewirken in gleicher Weise wie bei dem erwähnten gelben β-Ester des Diisonitramins unter Erwärmung und Entwicklung farbloser Gase eine vollkommene Zersetzung des Körpers. Bei Anwendung von Ammoniak wird die Flüssigkeit gleichzeitig intensiv fuchsinrot gefärbt. Wird diese auf dem Wasserbade eingedampft, so scheidet sich ein amorpher, dunkelrot gefärbter Niederschlag ab, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Methylisonitraminacetamid.

$$H_2C\begin{matrix}\diagup CONH_2\\ \diagdown N_2O_2CH_3\end{matrix}$$

3 g Dimethylester der Isonitraminessigsäure werden in der Kälte mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak versetzt und unter Verschluß einen Tag lang stehen gelassen. Es setzen sich dann allmählich feine farblose Kristalle ab. Aus dem Filtrat läßt sich durch Verdunsten des Alkohols noch eine beträchtliche Menge des Körpers gewinnen, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ genannt werden kann. Dieser erwies sich als das Amid der Methylisonitraminessigsäure. Nach dem Umkristallisieren aus abs. Alkohol hatte es den Schmelzpunkt 142°. Von Aceton, Alkohol, Benzol und Wasser wird es ziemlich leicht aufgenommen, nicht von Ligroin.

Analyse.

0,1990 g gaben 0,1991 g CO_2 und 0,0963 g H_2O,

0,1462 g gaben 39,4 ccm Stickgas

bei einem Druck von 762 mm und einer Temperatur von 17°;

berechnet für $C_3H_7N_3O_3$:	gefunden:
C = 27,06 %	C = 27,29 %
H = 5,26 %	H = 5,37 %
N = 31,57 %	N = 31,36 %.

In ähnlicher Weise wie Ammoniak, das aus dem Dimethylester nur das in der Carboxylgruppe haftende Methyl frei macht, wirken verdünnte Mineralsäuren auf diesen Körper ein. So spaltet verdünnte Salzsäure beim Erwärmen mit Isonitraminessigsäuredimethylester nur das eine Methyl ab, und nachdem aller Chlorwasserstoff abgedampft ist, bleibt eine sirupöse Masse von stark saurer Reaktion zurück, die freie Methylisonitraminessigsäure $COOHH_2CN_2O_2CH_3$. Dieselbe war nicht zur Kristallisation zu bringen. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Wie schon ihre Darstellungsweise erkennen läßt, ist die Säure sehr beständig, verdünnte Mineralsäuren zersetzen sie selbst beim Erwärmen nicht. Neutralisiert man die Säure mit Metallhydroxyden, so entstehen Salze. Die der Alkalien gewinnt man einfacher durch Verseifen des Dimethylesters. Ein Natriumsalz war kristallisiert nicht zu erhalten, das Kaliumsalz dagegen kristallisiert in glänzenden Blättchen. Von Wasser wird es leicht gelöst, in Alkohol ist es schwieriger löslich. Die Kristalle enthalten kein Kristallwasser und explodieren heftig beim Erhitzen. Das Kaliumsalz der Methylisonitraminessigsäure kann man auch, ausgehend vom Kaliumsalz der Isonitraminessigsäure, auf folgende Weise bereiten:

Man kocht in wässrig-alkoholischer Lösung isonitraminessigsaures Kali mit Jodmethyl, bis die alkoholische Schicht verschwunden ist, und verjagt nach erfolgter Umsetzung den Alkohol auf dem Wasserbade. Die wässrige Lösung, die neben dem methylisonitraminessigsaurem Kali auch Jodkalium

enthält, wird mit einem Überschuß von AgCl versetzt zur Überführung des Jodkaliums in Chlorkalium und darauf nach dem Abfiltrieren des unlöslischen Silbersalzes vollkommen zur Trockene eingedampft. Aus dem Rückstande wird dann durch heißen Alkohol das methylisonitraminessigsaure Kalium ausgezogen.

Analyse.

0,2617 g gaben 0,2023 g CO_2 und 0,0748 g H_2O,

0,1772 g gaben 25,4 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 17° und 760 mm Barometerstand,

0,2424 g gaben 0,1245 g K_2SO_4;

berechnet für $C_3H_5N_2O_4K$:	gefunden:
C = 20,93 %	C = 21,08 %
H = 2,90 %	H = 3,17 %
N = 16,27 %	N = 16,06 %
K = 22,67 %	K = 23,04 %.

Behandeln der freien Säure mit Ammoniak liefert kein Ammoniumsalz, vielmehr geht beim Abdampfen der Lösung das NH_3 völlig weg, und es hinterbleibt die nicht kristallisierende Säure. Dem Anschein nach gibt es überhaupt keine in Wasser schwer löslichen Salze der Methylisonitraminessigsäure, auch das Silbersalz ist leicht löslich.

Es zeigt sich also zwischen Alkylisonitraminfettsäuren und Isonitraminfettsäuren in der Löslichkeit der Salze ein charakteristischer Unterschied. Erstere bilden keine in Wasser schwer löslichen Salze, während bei den Isonitraminfettsäuren gewöhnlich nur die Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind.

Das Alkyl haftet — wie aus dem oben Gesagten ersichtlich ist — sehr fest in der stickstoffhaltigen Gruppe der Methylisonitraminessigsäure. Es wird weder beim Behandeln mit Ammoniak oder mit Alkalien oder mit verdünnten Säuren

herausgenommen. Namentlich durch das Verhalten den verdünnten Mineralsäuren gegenüber unterscheidet sich diese alkylierte Säure erheblich von ihrer Stammsubstanz der Isonitraminessigsäure, die sehr leicht schon durch verdünnte Säuren unter Abspaltung eines Teiles ihres Stickstoffs zerstört wird. Konzentrierte Schwefelsäure allerdings zersetzt beim Kochen auch die alkylierte Säure.

Reduktion der Isonitraminessigsäure mittels Natriumamalgam führt zur Hydrazinoessigsäure. Bei der Methylisonitraminessigsäure resultiert durch Reduktion mit alkalischen Reduktionsmitteln ebenfalls Hydrazinoessigsäure. Die alkylierten Säuren spalten also — wie hieraus zu ersehen — das Alkyl ab, ein Beweis, daß in ihnen das Alkyl nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff gebunden ist.

Versuch: 5 g Natriumisonitraminacetat werden in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl, in Alkohol gelöst, versetzt und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die beiden Flüssigkeitsschichten verschwunden sind (ca. 2 Stunden). Nach dem Verjagen des Alkohols wird die nötige Menge NaOH hinzugefügt und in die mit Eis gekühlte wässrige Lösung nach und nach ca. 4 % Natriumamalgam im Überschuß eingetragen, bis die Reduktion beendigt ist. Nach dem Ansäuren und Abfiltrieren von ev. vorhandenen Verunreinigungen wird das Filtrat mit der berechneten Menge Salicylaldehyd kräftig umgeschüttelt. Nach längerem Stehen scheidet sich dann ein kristallischer Niederschlag der Oxybenzalhydrazinoessigsäure ab. Die Ausbeute betrug 2 g und ließ sich durch Ausäthern des Filtrats noch bis auf 2,5 g erhöhen (= ca. 50 % der Theorie). Es ist also hiermit ein Weg gegeben, die Hydrazinoessigsäure, welche Traube und Hoffa[17]) durch Reduktion der Isonitraminessigsäure nur in

einer Ausbeute von ca. 20 % erhielten, auf bequeme Weise zu gewinnen. Auch für die Darstellung der Homologen der Hydrazinoessigsäure aus den entsprechenden Isonitraminfettsäuren dürfte sich der Umweg über die alkylierten Isonitraminfettsäuren empfehlen.

Methylisonitraminessigsäure.

$$H_2C\begin{matrix}COOH\\N_2O_2C_2H_5\end{matrix}$$

Durch Einwirken von Jodäthyl auf isonitraminessigsaures Silber entsteht kein kristallisierendes Produkt, nur ein Sirup, in welchem jedenfalls ein Gemenge von α- und β-Diäthylester vorliegt. Auf die Gegenwart des letzteren deutet die Gasentwicklung hin, welche auf Zusatz von Alkali sich bemerkbar macht. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit verdünnten Mineralsäuren, so erhält man die Äthylisonitraminessigsäure, ein Derivat des α-Diäthylesters als nicht kristallisierende Säure. Sie zeigt ein gleiches Verhalten wie die vorher beschriebene Methylisonitraminessigsäure. Durch Neutralisieren mit Kalihydrat und Eindampfen der Lösung ist ihr Kalisalz darzustellen. Es kristallisiert wasserfrei und ist in Alkohol und Wasser löslich.

Analyse.

0,2212 g gaben 0,2072 g CO_2 und 0,0761 g H_2O,

0,1150 g gaben 14,8 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 17° und einem Barometerstand von 765 mm;

berechnet für $C_4H_7N_2O_4K$:	gefunden:
C = 25,80 %	C = 25,54 %
H = 3,72 %	H = 3,80 %
N = 15,05 %	N = 15,05 %
K = 20,96 %	K = 20,49 %

Benzylisonitraminessigsäure.

$$H_2C\begin{matrix}COOH\\ N_2O_2C_6H_5CH_2\end{matrix}$$

Da bei Anwendung rein aliphatischer Alkylhalogene keine Alkylisonitraminfettsäuren in kristallisiertem Zustande zu erhalten waren, so versuchte ich, auch aromatische Radikale an die Isonitraminessigsäure anzufügen. Mit Benzylchlorid resultierte so der prächtig kristallisierende Dibenzylester der Isonitraminessigsäure und durch Verseifen desselben mittels Alkali unter Abspaltung des einen Benzyls die Benzylisonitraminessigsäure, ebenfalls in Kristallen. Da die Darstellungsweise dieser Säure nicht sehr schwierig war, so habe ich zu ihrer Charakterisierung verschiedene Derivate derselben hergestellt. Auch ihr Verhalten ist analog dem der Methylisonitraminessigsäure.

Geht man, um zum Dibenzylester der Isonitraminessigsäure zu gelangen, vom Benzyljodid und dem isonitraminessigsauren Silber aus, so ist auch hier das Auftreten von zwei isomeren Estern festzustellen, was wieder ein Zusatz von Alkali erkennen läßt.

Zwecks Darstellung des Esters in größerem Maßstabe kocht man am besten die berechneten Mengen isonitraminessigsauren Natriums, in Wasser gelöst, mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung, bis eine Probe bei Zugabe von Bariumchloridlösung und einiger Tropfen Natriumacetatlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure kein unlösliches Bariumsalz mehr fällt. Ich verwandte höchstens 50 g Natriumsalz auf einmal, da eine größere Menge allzugroße Gefäße erforderte. Bei ca. $2^1/_2$—3 stündigem Kochen ist die Umsetzung vollendet, ein längeres Erhitzen ist zu vermeiden, weil sich während

der Reaktion salpetrige Säure abspaltet und die Ausbeute beeinträchtigt.

Das Reaktionsprodukt wird hierauf in Eiswasser gegossen und abgekühlt. Nach einer Stunde kann dann der abgesetzte Niederschlag filtriert und nach dem Trocknen auf Ton aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Der Dibenzylester von der Zusammensetzung

$$H_2C\begin{matrix}\diagup COOC_6H_5CH_2\\ \diagdown N_2O_2C_6H_5CH_2\end{matrix}$$

kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Blättchen. Bei 95° beginnt er zu sintern und ist bei 110° völlig geschmolzen. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heißes leicht, ebenso Alkohol und Äther. .

Analyse.

I. 0,1689 g ergaben 0,3966 g CO_2 und 0,0829 g H_2O
II. 0,2005 g ergaben 0,4729 g CO_2 und 0,0988 g H_2O;

berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4$:	gefunden:
C = 64,00%	I. C = 64,04%
H = 5,33%	H = 5,45%
	II. C = 64,32%
	H = 5,47%.

Zur weiteren Verarbeitung auf Benzylisonitraminessigsäure empfiehlt es sich, den Ester nicht zu isolieren, sondern gleich das ganze Reaktionsprodukt mit der berechneten Menge NaOH zu verseifen. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird die Masse mit wenig Wasser aufgenommen, event. nochmals filtriert und mit Eis gekühlt. Bei langsamem Zusatz von Mineralsäuren bis zur sauren Reaktion scheidet sich dann die Benzylisonitraminessigsäure ab unter lebhafter Entwicklung von CO_2. Gleichzeitig macht sich ein intensiver Geruch von Blausäure bemerkbar. Nach dem Abfiltrieren

wird die Säure durch Umkristallisieren aus nicht zu wenig heißem Wasser gereinigt. Sie zeigt alsdann den Schmelzpunkt 135°. Die Ausbeute an freier Benzylisonitraminessigsäure beträgt im Durchschnitt ca. 50% der Theorie des angewandten isonitraminessigsauren Natriums. In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, desgleichen in Ammoniak und Alkalien, aus welchen sie durch Zusatz von Säuren wieder gefällt wird.

Analyse.

0,1828 g gaben 0,3431 g CO_2 und 0,0817 g H_2O,

0,1143 g gaben 13,2 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 757 mm;

berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$:	gefunden:
C = 51,43%	C = 51,18%
H = 4,76%	H = 4,96%
N = 13,33%	N = 13,39%.

Dieselben chemischen Eigenschaften wie die Methyl- und Äthylisonitraminessigsäure weist auch die kristallisierende Benzylisonitraminessigsäure auf. Ihre Säurenatur kommt zum Ausdruck in der Fähigkeit, Salze und Ester zu bilden.

Das bei der Verseifung des Dibenzylesters mit NaOH entstehende Natriumsalz kristallisiert nicht, dagegen gelang es mir, den Äthylester zur Kristallisation zu bringen.

Benzylisonitraminessigsäureäthylester.

$$H_2C\begin{matrix}COOC_2H_5\\N_2O_2C_6H_5CH_2\end{matrix}$$

Zur Esterefizierung der Benzylisonitraminessigsäure wird diese in absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung in die Lösung trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet.

Nach längerem Stehen des Reaktionsproduktes wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der zurückbleibende Körper aus absolutem Alkohol durch Verdunsten desselben gereinigt. Geht die Verdunstung ganz langsam von statten, so bildet der Ester große monokline Tafeln. Er ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 42°.

Analyse.

0,1774 g gaben 0,3597 g CO_2 und 0,0957 g H_2O;
0,1510 g gaben 16,3 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstand von 748 mm;

berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_4$:	gefunden:
C = 55,46%	C = 55,29%
H = 5,88%	H = 5,99%;
N = 11,76%	N = 12,03%.

Durch Austausch der Gruppe OC_2H_5 des Benzylisonitraminessigsäureäthylesters gegen substituierte Amine stellte ich einige alkylierte Säureamide dar. Für diesen Zweck war der Äthylester, den ich durch Abdampfen des Alkohols erhalten hatte, auch wenn er nicht umkristallisiert war, von genügender Reinheit.

Benzylisonitraminbenzylacetamid.

$$H_2C\begin{matrix}CO(C_6H_5CH_2)NH \\ N_2O_2C_6H_5CH_2\end{matrix}$$

Eine alkoholische Lösung des Äthylesters der Benzylisonitraminessigsäure wird mit der berechneten Menge Benzylamin einen Tag lang in der Kälte stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag zeigt nach dem Umkristallisieren

aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 107°. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1689 g gaben 0,3966 g CO_2 und 0,0629 g H_2O,
0,1581 g gaben 19,5 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 20,3° und einem Barometerstand von 748,5 mm;

berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O_3$:	gefunden:
C = 64,21%	C = 64,04%
H = 5,65%	H = 5,45%
N = 14,05%	N = 13,88%

Benzylisonitraminäthylacetamid.

$$H_2C\begin{matrix}CO(C_2H_5)NH \\ N_2O_2C_6H_5CH_2\end{matrix}$$

wird durch Umsetzung des Benzylisonitraminessigsäureäthylesters mit Äthylamin in derselben Weise, wie oben beschrieben, erhalten vom Schmelzpunkt 106°. Von Alkohol, Äther, Benzol wird es leicht aufgenommen, nicht von Wasser.

Analyse.

0,1692 g gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0978 g H_2O,
0,2634 g gaben 40,3 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 753,2 mm;

berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O_3$:	gefunden:
C = 55,09%	C = 55,32%
H = 6,32%	H = 6,42%
N = 17,72%	N = 17,46%.

Eine Behandlung des Äthylesters mit Diäthylamin liefert das

Benzylisonitraminodiäthylacetamid. Sm. 109°.

$$H_2C\begin{cases}CO(C_2H_5)_2N\\N_2O_2C_6H_5CH_2\end{cases}.$$

Analyse.

0,1988 g gaben 0,428 g CO_2 und 0,1309 g H_2O,

0,157 g gaben 21,8 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 764 mm;

berechnet für $C_{13}H_{19}N_3O_3$:	gefunden:
C = 58,86 %	C = 58,71 %
H = 7,16 %	H = 7,31 %
N = 15,85 %	N = 16,04 %.

Bezüglich der Löslichkeit verhält sich das Amid wie der vorher erwähnte Körper.

Die Benzylisonitraminessigsäure wird von Mineralsäuren ebensowenig angegriffen wie die Methyl- und Aethylisonitraminessigsäure, nicht einmal rauchende Salpetersäure zerstört sie, vielmehr wird durch Einwirkung derselben das Benzylradikal der Säure nitriert.

Mononitrobenzylisonitraminessigsäure.

$$H_2C\begin{cases}COOH\\N_2O_2C_7H_6(NO_2)\end{cases}$$

Reine Benzylisonitraminessigsäure (5 g) wird unter Eiskühlung allmählich in 25 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen und in die Lösung ca. das doppelte Volumen kalten Wassers eingegossen. Nach längerem Stehen scheiden sich am Boden feine, in Warzen vereinigte, Nädelchen ab, welche nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser den Schmelz-

punkt 75° zeigen. Von Alkohol und Äther wird der Körper ebenfalls aufgenommen.

Analyse.

0,1902 g gaben 0,295 g CO_2 und 0,065 g H_2O,

0,1568 g gaben 22,4 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 764 mm;

berechnet für $C_9H_9N_3O_6$:	gefunden:
C = 42,35 %	C = 42,29 %
H = 3,53 %	H = 3,70 %
N = 16,47 %	N = 16,59 %.

Wie methylisonitraminessigsaures Natrium so ergibt auch das Natriumsalz der benzylierten Säure bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hydrazinoessigsäure unter Abspaltung des Alkyls:

Versuch: Benzylisonitraminessigsäure (3 g) wird in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge NaOH versetzt und in die durch Eis gekühlte Lösung Natriumamalgam von ca. 4 % eingetragen. Nach Beendigung der Reduktion scheidet sich auf Zusatz von Salicylaldehyd die Oxybenzalverbindung der Hydrazinoessigsäure ab. Die Ausbeute davon betrug nach dem Ausäthern des Filtrates 2 g. Während die Reduktion der Methylisonitraminessigsäure schon eine Ausbeute von 50 % ergab, gelang es hier, diese auf 70 % zu erhöhen (vgl. S. 20).

Über Alkylierung der Isonitraminpropion- und Buttersäure.

Schon die Untersuchungen in der Reihe der Isonitraminessigsäure berechtigten zu der Annahme, daß die homologen

Säuren bei der Alkylierung noch weniger kristallisierende Ester und Säuren liefern würden, und der Versuch bestätigte die Annahme; ausgenommen ist eine aromatische Säure, die einzige bis jetzt kristallisiert erhaltene Isonitraminphenylpropionsäure.[18]) Bezüglich der Charakteristik dieser Säuren ist alles das zu wiederholen, was bei den alkylierten Isonitraminessigsäuren ausführlich beschrieben worden ist.

Methylisonitraminpropionsäure.

$$H(CH_3)C\begin{cases}COOH\\N_2O_2CH_3\end{cases}$$

Isonitraminpropionsaures Natrium wurde durch Verseifen des Isonitraminmethylacetessigesters analog dem Isonitraminacetessigester mit Natronlauge dargestellt. Läßt man alkoholisches Ammoniak in der Kälte auf den beim Methylieren entstehenden sirupösen Dimethylester einwirken, so resultiert das Amid der Methylisonitraminpropionsäure

$$H(CH_3)CCONH_2N_2O_2CH_3.$$

Sein Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Analyse.

0,1060 g gaben 26,3 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstand von 769 mm;

berechnet für $C_4H_9N_3O_3$:	gefunden:
$N = 28{,}57\ \%$	$N = 28{,}77\ \%$.

Durch Verseifen des Esters mit Natronlauge wurde das kristallisierende Natriumsalz desselben gewonnen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol.

Analyse.

0,1552 g gaben 0,1620 g CO_2 und 0,0625 g H_2O,

0,1358 g gaben 18,8 ccm Stickgas

bei einem Barometerstand von 768 mm und einer Temperatur von 21°;

berechnet für $C_4H_7N_2O_4Na$:	gefunden:
C = 28,23 %	C = 28,45 %
H = 4,12 %	H = 4,40 %
N = 16,47 %	N = 16,66 %.

Methylisonitraminbuttersäure.

$$H(C_2H_5)C\begin{matrix}COOH\\ N_2O_2CH_3\end{matrix}$$

Isonitraminbuttersaures Natrium wird durch Zersetzung des Isonitraminaethylacetessigesters mittels NaOH erhalten. Das Silbersalz liefert mit Jodmethyl den Dimethylester. Leitet man in die absolut alkoholische Lösung desselben trockenes Ammoniakgas ein, so fällt das Amid der Methylisonitraminbuttersäure aus. Es läßt sich am besten reinigen durch Umkristallisieren auf heißem Wasser und schmilzt dann bei 126°. Äther und Benzol lösen es schwer, leicht wird es aufgenommen von warmem Alkohol und Aceton.

Analyse.

0,1158 g gaben 0,1592 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

0,1054 g gaben 24,6 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 24° und einem Barometerstand von 759 mm;

berechnet für $C_5H_{11}N_2O_3$:	gefunden:
C = 37,26 %	C = 37,50 %
H = 6,83 %	H = 6,65 %
N = 26,14 %	N = 26,11 %.

Das Natriumsalz der Methylisonitraminbuttersäure kristallisiert in großen in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslichen Oktaedern.

Analyse.

0,2274 g gaben 0,2735 g CO_2 und 0,1060 g H_2O,
0,1440 g gaben 18,4 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 19° und 770 mm Barometerstand;

berechnet für $C_5H_9N_2O_4Na$:	gefunden:
C = 32,61 %	C = 32,82 %
H = 4,88 %	H = 5,17 %
N = 15,21 %	N = 14,88 %.

Methylisonitraminphenylpropionsäure.

$$H(C_6H_5CH_2)C\begin{matrix}COOH\\ N_2O_2CH_3\end{matrix}$$

Durch Verseifen des Isonitraminbenzylacetessigesters entsteht die Isonitraminphenylpropionsäure. Bei Umsetzung ihres Silbersalzes mit Jodmethyl bildet sich ihr in sternförmigen Drusen kristallisierender Dimethylester. Er ist unlöslich in kaltem Wasser; heißes Wasser, Äther, Alkohol, Benzol nehmen ihn leicht auf.

Analyse.

0,1474 g gaben 0,2984 g CO_2 und 0,0753 g H_2O,
0,1240 g gaben 12,7 ccm Stickgas

bei einer Temperatur von 24° und einem Barometerstand von 761 mm;

berechnet für:	gefunden:
C = 55,46 %	C = 55,21 %
H = 5,89 %	H = 5,67 %
N = 11,77 %	N = 11,70 %.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Wilhelm Traube für die freundlichen Ratschläge, die unausgesetzte Aufmerksamkeit und die Unterstützung, welche er dem Fortgange meiner Arbeit schenkte, herzlichst zu danken.

Lebenslauf des Verfassers.

Geboren wurde ich, Hans Sielaff, am 22. April 1872 zu Berlin als Sohn des Lehrers Wilhelm Sielaff und seiner Ehefrau Anna, geb. Thomas. Ich wurde im ev. Glauben erzogen und bin preußischer Staatsangehöriger. Meine wissenschaftliche Vorbildung erhielt ich auf dem Leibniz-Gymnasium zu Berlin. Auf Grund des Reifezeugnisses dieser Anstalt studierte ich seit Michaelis 1893 bis Ostern 1898 an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin Naturwissenschaften, in Sonderheit Chemie, hörte während meiner Studienzeit die Vorlesungen der Herren Professoren: Assmann, Dilthey, Fischer, Fock, Gabriel, Glan, Klein, Kundt†, Lasson, J. Munk†, Pringsheim, Reißert, Rimbach, Schwendener, Warburg, Will und nahm teil an den prakt. Übungen der Herren Professoren: E. Fischer und Warburg.

Nach Beendigung meines Studiums bekleidete ich verschiedene Stellungen.